



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102000558 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201010521609. 5

(22) 申请日 2010. 10. 27

(73) 专利权人 重庆海特汽车排气系统有限公司

地址 401147 重庆市渝北区空港工业园区
80 号地块

(72) 发明人 贾海建 孙健 鲁江达 欧娟
段明华 周波

(74) 专利代理机构 重庆博凯知识产权代理有限公司 50212

代理人 李晓兵

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

审查员 李娇

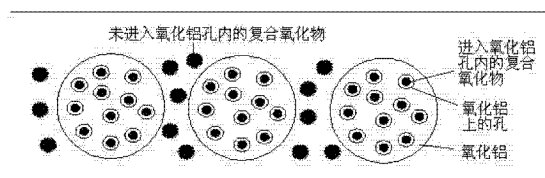
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

机动车尾气催化净化用复合氧化物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型复合氧化物及其制备方法,机动车尾气催化净化用复合氧化物,将具有孔结构的 γ - Al_2O_3 作为基体,将 Ce 或 Ce 与 Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 中至少一种或多种元素的氧化物或者氢氧化物,置入 γ - Al_2O_3 的孔中,得到复合氧化物。本发明提供了一种将大比表面积的氧化物或者复合氧化物,和一种具有其它特性的氧化物或者氢氧化物组合在一起,形成同时具有两种物质功能的方法;其主要用于净化机动车尾气的催化剂或者载体,其能够负载 Pd、Pt、Rh 中的至少一种,制备成催化剂。而且能够在富氧和贫氧的气氛中,发挥储存和释放氧的作用。



1. 机动车尾气催化净化用复合氧化物,其特征在于:具有孔结构的 γ - Al_2O_3 作为基体,将 Ce、Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 七种元素的氧化物或者氢氧化物,以任意比例混合得到的混合物,置入 γ - Al_2O_3 的孔中,得到复合氧化物;

所述 γ - Al_2O_3 比表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$,孔结构为 2—50Å 的中孔或孔径大于 50Å 的大孔;

进入 γ - Al_2O_3 基体孔中的氧化物或者氢氧化物的尺寸是纳米级的,进入 γ - Al_2O_3 基体孔中的氧化物或者氢氧化物占有所有氧化物或者氢氧化物的比例为 5-100%;

制备所述机动车尾气催化净化用复合氧化物的方法,包括以下步骤:

A、将 γ - Al_2O_3 分散于介质中形成混合液,所述介质是去离子水或乙醇;

B、把 Ce、Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 七种元素的氧化物或者氢氧化物制作成可溶性的盐,得到盐溶液;

C、将上述混合液与盐溶液相混合,得到混合溶液,必要时进行搅拌;

D、在搅拌的同时,向步骤 C 中的混合溶液加入沉淀剂,直至体系的 pH 为 7 或以上;所述沉淀剂是氨水、氢氧化钠、碳酸铵、碳酸氢铵四种物质以任意比例混合得到的混合物;

E、待沉淀剂加完后,用滤纸、陶瓷膜管、纤维素膜管对混合溶液进行过滤,再对过滤后的滤液进行加热;把混合溶液的温度升高至 70°C ~ 90°C ,继续搅拌,直至混合溶液成为胶状;然后用微波炉烘干,即得到复合氧化物;

F、把得到的复合氧化物,焙烧 1.5~4 个小时。

2. 根据权利要求 1 所述的机动车尾气催化净化用复合氧化物,其特征在于:在过滤后用回流装置将滤液反复在固体表面回流,然后进行加热;或者是在两次回流操作之间,对滤液进行超声处理。

3. 根据权利要求 1 所述的机动车尾气催化净化用复合氧化物,其特征在于:过滤得到的固体物质进行超声处理。

机动车尾气催化净化用复合氧化物及其制备方法

[0001] 技术领域：

[0002] 本发明涉及将大比表面积的氧化物或者复合氧化物，和一种具有其它特性的氧化物或者氢氧化物组合在一起而形成同时具有两种物质的功能的新型复合氧化物及其制备方法；属于无机固体材料制备领域。该新型复合氧化物可以应用于催化剂制备，尤其是机动车尾气净化用催化剂，涉及机动车尾气净化催化剂用载体和助剂的领域。

[0003] 背景技术：

[0004] 随着机动车保有量的增加，由机动车排放到大气中的 CO（一氧化碳）、NO_x（氮氧化物）和 HC（碳氢化合物）给人类和环境带来的危害越来越大。为了减少污染，各国制定的机动车排放标准越来越严格。这就要求三效催化剂必须能在较低的温度下开始发挥作用，在高温（1100℃，甚至更高）且有水蒸气存在的恶劣条件下能有有利的耐久性。

[0005] γ -氧化铝具有大的比表面积（100~300cm²/g），在三效催化剂中主要用来承载、分散活性组分，尤其是贵金属。但是 γ -氧化铝在高温时，容易烧结而转化成稳定的 α -氧化铝， α -氧化铝的比表面积非常低（10cm²/g 以下），相对于 γ -氧化铝大幅度降低，已经不适合作载体用。目前，大多在氧化铝中引入稀土元素、碱金属等以稳定 γ -氧化铝的结构，提高其高温稳定性，防止其在高温下转化为 α -氧化铝。

[0006] CeO₂ 非常容易发生可逆的氧化还原反应 $\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ ，其

[0007] $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 可逆过程为催化剂提供了丰富的储放氧能力，表现出强大的储存、释氧的能力。CeO₂ 的这种功能可以使三效催化剂在机动车不同工况时能有效工作。CeO₂ 在 800℃ 以上很容易烧结，通常把 Ce 与 Zr、Pr、Nd 等稀土元素一起制备成固溶体，因为 CeZr 等固溶体的比表面积小，且在高温时比表面积和除氧能力明显降低。

[0008] 发明内容：

[0009] 本发明提供一种将大比表面积的氧化物或者复合氧化物，和一种具有其它特性的氧化物或者氢氧化物组合在一起，形成同时具有两种物质的功能，而优于二者各自性能加和的新型复合氧化物及其制备方法。该新型复合氧化物可用作催化剂或者催化剂的负载材料。尤其是用作净化机动车尾气的催化剂或者载体。

[0010] 机动车尾气催化净化用复合氧化物，其特征在于：具有孔结构的 γ -Al₂O₃ 作为基体，将 Ce 的氧化物或者氢氧化物，或者 Ce 与 Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 中任意一种、两种、三种、四种、五种、六种元素的氧化物或者氢氧化物以任意比例混合得到的混合物，置入 γ -Al₂O₃ 的孔中，得到复合氧化物（混合型复合氧化物）。

[0011] 进一步的特征是：所述 γ -Al₂O₃ 比表面积大于 50m²/g，孔结构可以是小孔或中孔或大孔；最佳孔径为 2-50A 的中孔或孔径大于 50A 的大孔。

[0012] 所述 γ -Al₂O₃ 是未稳定化的，或者用稀土元素、碱金属、碱土金属稳定化的 γ -Al₂O₃。

[0013] 进入 γ -Al₂O₃ 基体孔中的复合氧化物或者复合氢氧化物的比例为 5-100%。

[0014] 进入 γ -Al₂O₃ 基体孔中的复合氧化物或者复合氢氧化物的尺寸是纳米级的。

[0015] 该氧化铝是表面有孔结构的活性氧化铝。最好的是，该氧化铝是用 La 等稀土元

素、Sr 等碱金属,或者其它稳定剂稳定化的氧化铝。氧化铝的孔结构可以是小孔、中孔或者大孔,但最好的是该孔为中孔或者大孔。

[0016] 本发明可以采用分子筛代替 γ -氧化铝,即基体可以是 γ - Al_2O_3 ,也可以是分子筛,或者是他们的混合物,能制得性质相同的复合氧化物。

[0017] 上述复合氧化物的制造方法包括以下步骤:

[0018] A、把 γ -氧化铝(Al_2O_3)分散于介质中形成混合液,介质是去离子水,或是乙醇。

[0019] B、把含有铈的氧化物(或盐),含有 Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 元素的一种或多种的氧化物(或盐)制备成溶液,得到盐溶液,待用;该含有铈的盐可以是硝酸铈、硝酸铈铵、硫酸铈、硫酸高铈或氯化铈,或氧化铈、氢氧化铈等氧化物;含有锆 Zr 的盐或氧化物可以是硝酸锆、二氯化锆、硫酸锆、氯化锆等,或氧化铈、氢氧化铈等氧化物。含有 Pr、Y、La、Nd、Sm 元素的盐或氧化物与铈或锆类似,能制备成溶液、得到盐溶液即可。

[0020] C、把前述的混合液和盐溶液混合,得到混合溶液,必要时进行搅拌。

[0021] D、在搅拌的同时,向混合溶液中加入沉淀剂,直至体系的 pH 为 7 或以上,pH 通常为 7—12;所述沉淀剂是碱性物质,如氨水、氢氧化钠、碳酸铵、碳酸氢铵中的至少一种,或是其中的两种、三种或全部四种物质以任意比例混合得到的混合物。

[0022] E、待沉淀剂加完后,如有必要可继续搅拌一段时间(如 30 分钟),把混合溶液的温度升高至 70°C ~ 90°C (最佳 80°C),继续搅拌,直至混合溶液成为胶状。然后加热烘干,如用微波炉等烘干装置烘干,即得到复合氧化物。

[0023] F、把得到的复合氧化物,在焙烧炉中焙烧 1.5~4 个小时。

[0024] 在步骤 E 的沉淀剂加完后,可选地补充一个额外的步骤:

[0025] 沉淀剂加完后,将混合溶液进行过滤。可以选用滤纸、陶瓷膜管、纤维素膜管,或者其它方式过滤。该过滤过程也可以是在先搅拌一段时间后再进行。

[0026] 另外,还可以将过滤得到的固体物质进行超声处理。

[0027] 额外的步骤还可以是,在过滤后用回流装置把过滤得到的滤液反复在固体表面回流,也可以是回流与超声处理间隔进行;即在两次回流操作之间,进行超声处理。

[0028] 本发明得到的复合氧化物,用具有孔洞的 γ - Al_2O_3 来提供大的比表面积, CeO_2 或其他物质来提供储氧功能,制备的新型复合氧化物可用于机动车尾气净化催化剂。该复合氧化物能够负载 Pd、Pt、Rh 中的至少一种,制备成催化剂。而且能够在富氧和贫氧的气氛中,发挥储存和释放氧的作用。

附图说明

[0029] 图 1 是本发明所涉及的新型复合氧化物的示意图。

[0030] 图 2 是本发明所涉及的新型复合氧化物的性能测试数据表。

[0031] 具体实施方式:

[0032] 通过下面给出的本发明的具体实施例来进一步阐述本发明。

[0033] 本发明机动车尾气催化净化用复合氧化物,其特征在于:具有孔结构的 γ - Al_2O_3 作为基体,将 Ce 元素的氧化物或者氢氧化物,或者 Ce 与 Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 中任意一种、两种、三种、四种、五种直至全部六种元素的氧化物或者氢氧化物,以任意比例混合得到的混合物,置入 γ - Al_2O_3 的孔中,得到复合氧化物,或称为混合型氧化物。

[0034] γ - Al_2O_3 比表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$, 孔结构可以是小孔或中孔或大孔。孔径为 2-50A 的中孔或孔径大于 50A 的大孔。

[0035] γ - Al_2O_3 是未稳定化的, 或者是用稀土元素、碱金属、碱土金属稳定化的 γ - Al_2O_3 。

[0036] 进入 γ - Al_2O_3 基体孔中的复合氧化物或者复合氢氧化物的比例为 5-100%。

[0037] 进入 γ - Al_2O_3 基体孔中的复合氧化物或者复合氢氧化物的尺寸是纳米级的。

[0038] 本发明可以采用分子筛代替 γ -氧化铝, 制得性质相同的复合氧化物。

[0039] 上述复合氧化物的制造方法包括以下步骤:

[0040] A、把 γ -氧化铝分散于介质中形成混合液, 介质是去离子水, 或是乙醇。

[0041] B、把含有铈的氧化物(或盐), 含有 Zr、Pr、Y、La、Nd、Sm 元素的一种或多种的氧化物(或盐), 如含有锆的氧化物(或盐), 制备成溶液, 得到盐溶液, 待用; 该含有铈的盐可以是硝酸铈、硝酸铈铵、硫酸铈、硫酸高铈或氯化铈, 或氧化铈、氢氧化铈等; 含有锆的盐或氧化物可以是硝酸锆、二氯化锆、硫酸锆、氯化锆等, 或氧化铈、氢氧化铈等。含有 Pr、Y、La、Nd、Sm 元素的盐或氧化物与铈或锆类似, 能制备成溶液、得到盐溶液即可。

[0042] C、把前述的混合液和盐溶液混合, 得到混合溶液, 必要时进行搅拌。

[0043] D、在搅拌的同时, 向混合溶液中加入沉淀剂, 直至体系的 pH 为 7 或以上; 所述沉淀剂是碱性物质, 如氨水、氢氧化钠、碳酸铵、碳酸氢铵中的至少一种, 或是其中的两种、三种或全部四种物质以任意比例混合得到的混合物, 加入时选取合适的浓度、加入速度、加入方式、温度等。

[0044] E、待沉淀剂加完后, 如有必要可继续搅拌一段时间(如 30 分钟), 把混合溶液的温度升高至 70°C ~ 90°C (最佳 80°C), 继续搅拌, 直至混合溶液成为胶状。然后加热烘干, 如用微波炉等烘干装置烘干, 即得到复合氧化物。

[0045] F、把得到的复合氧化物, 在焙烧炉中焙烧 1.5~4 个小时。

[0046] 实施例 1: 10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中, 搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液。快速搅拌混合液, 同时以 3—12 滴每分钟(本次用 5drop/min)的速度向其中滴加氨水, 直至混合液的 pH 值变为 7~8。室温下搅拌, 30 分钟后把温度升高到 80°C , 待混合液成为果冻状(胶状)时在微波炉里烘干。在焙烧炉中 1000°C 焙烧 2 小时。

[0047] 实施例 2: 10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中, 搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液。快速搅拌混合液, 同时以 5drop/min 的速度向其中滴加氨水, 直至混合液的 pH 值变为 7~8。室温下搅拌 30 分钟后, 过滤, 把滤饼在微波炉里烘干。 1000°C 焙烧 2 小时。

[0048] 实施例 3: 10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中, 搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液。快速搅拌混合液, 同时以 5drop/min 的速度向其中滴加氨水, 直至混合液的 pH 值变为 7~8。室温下搅拌 30 分钟后, 过滤。滤饼超声处理 15 分钟后, 在微波炉里烘干。 1000°C 焙烧 2 小时。

[0049] 实施例 4: 10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中, 搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液。快速搅拌混合液, 同时以 5drop/min 的速度向其中滴加氨水, 直至混合液的 pH 值变为 7~8。过滤,

滤饼在微波炉里烘干。1000℃焙烧 2 小时。

[0050] 实施例 5:10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中,搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液。快速搅拌混合液,同时以 5drop/min 的速度向其中滴加氨水,直至混合液的 pH 值变为 7~8。过滤,用滤液洗涤滤饼反复进行 3 次。最后把滤饼在微波炉里烘干。1000℃焙烧 2 小时。

[0051] 实施例 6:10g γ - Al_2O_3 分散在 50ml 去离子水中,搅拌均匀。3g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 在 20ml 去离子水中溶解后加入到 γ - Al_2O_3 的悬浮液中得到混合液(1)。快速搅拌混合液(1),同时以 5drop/min 的速度向其中滴加氨水,直至混合液的 pH 值变为 7~8。过滤,超声处理 15 分钟。用滤液洗涤滤饼,过滤完后超声处理 15 分钟,反复进行 3 次。最后把滤饼在微波炉里烘干。1000℃焙烧 2 小时。

[0052] 图 2 中,前述实施例 1—6 得到的样品,其比表面积逐渐增加,储氧量逐渐增加,表示其具有优异的储氧能力。

[0053] 前述的回流操作(回流是指维持一个沸腾状态,上面装有冷凝管,将上升的蒸汽冷凝)、过滤、超声处理等,都采用现有技术。在此不作进一步的描述。

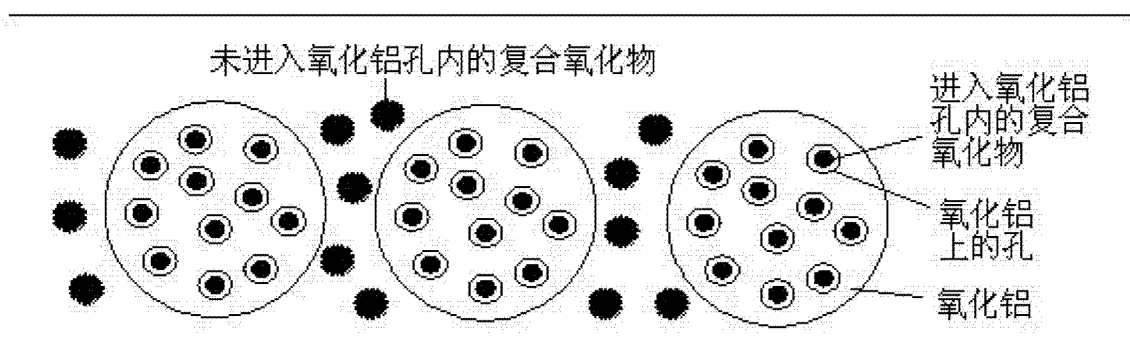


图 1

样 品	比表面积/ m^2/g	储氧量/ $\mu\text{mol/g}$
实施例 1	127	206
实施例 2	136	169
实施例 3	154	188
实施例 4	158	161
实施例 5	165	210
实施列 6	171	221

图 2